PAT-NO:

JP406199045A

DOCUMENT-IDENTIFIER:

JP 06199045 A

TITLE:

PHOTO RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE:

July 19, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YOSHIZAWA, ATSUSHI ARAKI, YASUSHI MATSUI, FUMIO YOKOYAMA, YOSHIE JINPO, AKIRA OKAZAKI, YASUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

PIONEER ELECTRON CORP

KK NIPPON KANKO SHIKISO KENKYUSHO

COUNTRY

N/A

N/A

APPL-NO:

JP05002139

APPL-DATE:

January 8, 1993

INT-CL (IPC): B41M005/26, C09B027/00 , G11B007/24 , G11C013/04

US-CL-CURRENT: 428/411.1

ABSTRACT:

PURPOSE: To perform high density recording with sufficient sensitivity and

reflectance for laser of a short wavelength by a method wherein a

film is formed of a substance containing cyanin represented by a

general formula, in an optical recording medium produced such that

recording film is formed on a light transmissive substrate.

CONSTITUTION: In an optical recording medium for a write once, read many

optical disc, a recording film formed of the light transmissive substrate is formed of a substance containing cyanin represented by a general formula as described at the right. In the formula, R<SB>1</SB> and R<SB>2</SB> represents any one of an alkyl group, an aryl group, and an alkoxyl group, and W<SB>1</SB> and W<SB>2</SB> each represents a substituent an alkyl groups, an alkoxyl group, an aryl group, an alkoxycarbonyl group, a sulfonyl alkyl group, and a cyano group. Further, Y represents a substituent, such as a halogen atom, a hydrogen atom, or an alkyl group, and X⊖ represents gegen ion, such as I⊖, Br⊖, C10<SB>4</SB>⊖,

PF<SB>6</SB>⊖, SbF<SB>6</SB>⊖, CH<SB>3</SB>SO<SB>4</SB>⊖,

CH<SB>3</SB>-CH<SB>4</SB>-SO<SB>3</SB>.

COPYRIGHT: (C) 1994, JPO&Japio

BF<SB>4</SB>⊖,

12/11/06, EAST Version: 2.1.0.14

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-199045

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.Cl. ⁵ B 4 1 M 5/26	識別記号	庁内整理番号	FΙ		技術表示箇所
C 0 9 B 27/00		7306-4H			
G11B 7/24	. •	7 215—5D			
G 1 1 C 13/04		68665L			
		8305-2H	B 4 1 M	5/ 26	Y
			:	審査請求 未請求	さ 請求項の数 4(全 16 頁)
(21)出願番号	特顯平5-2139		(71)出願人	000005016	
				パイオニア株式	会社
(22)出願日	平成5年(1993)1月8日			東京都目黒区目	l黒1丁目4番1号
			(71)出願人	000153096	
				株式会社日本屋	兴色素研究所
				岡山県岡山市下	石井1丁目2番3号
			(72)発明者	H. 1116.	
					i富士見6丁目1番1号 パ
					社総合研究所内
			(72)発明者	荒木 泰志	
					i富士見6丁目1番1号 パ
			5-3 (1)		社総合研究所内
			(74)代理人	弁理士 石川	
					最終頁に続く

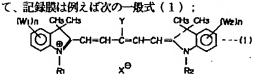
(54) 【発明の名称 】 光記録媒体

(57)【要約】

(修正有)

【目的】 短波長のレーザに対して充分な感度および反射率を有し、高密度記録に適した光記録媒体を提供する。

【構成】 基板上に記録膜を備える光記録媒体であっ



「ただし、式(1)において、R₁ およびR₂ はそれぞれアルキル基、アリール基およびアルコキシ基のいずれかを表し、W₁ およびW₂ はそれぞれハロゲン原子、水素原子またはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルコキシカルボニル基、スルホニルアルキル基、シアノ基等の置換基を表し、Yはハロゲン原子、水素原子またはアルキル基等の置換基を表し、X°はI°、Br°、C10,°、BP,°、CPF,°、SbF,°、

CH, SO, 0 , CH, -C, H, -SO, 0

等の対イオンを表す。また、nは0、1および2のいずれかである。] で表されるシアニンを含有する。

【特許請求の範囲】

*次の一般式(1);

【化1】

【請求項1】 光透過性の基板と、該基板上に形成され

た記録膜とを有する光記録媒体において、前記記録膜が*

[ただし、式(1)において、R1 およびR2 はそれぞ かを表し、W1 およびW2 はそれぞれハロゲン原子、水 素原子またはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、※

※アルコキシカルボニル基、スルホニルアルキル基、シア れアルキル基、アリール基およびアルコキシ基のいずれ 10 ノ基等の置換基を表し、Yはハロゲン原子、水素原子ま たはアルキル基等の置換基を表し、

Xº ld Io, Bro, Clo, o, BF, o, PF, o, SbF, o,

$$CH_3 SO_4 \circ CH_3 - C_6 H_4 - SO_3 \circ$$

等の対イオンを表す。また、nは0、1および2のいず れかである。] で表されるシアニンを含有することを特 徴とする光記録媒体。

★た記録膜とを有する光記録媒体において、前記記録膜が 次の一般式(2); 【化3】

【請求項2】 光透過性の基板と、該基板上に形成され★20

$$\begin{array}{c|c}
 & CH = CH - CH = \\
 & CH = CH - CH$$

[ただし、式(2)において、R1 およびR2 はそれぞ れアルキル基、アリール基およびアルコキシ基のいずれ☆ X° LIO, Bro, ClO4°, BF4°, PF6 o, SbF6,

等の対イオンを表す。また、nは0、1および2のいず れかである。] で表されるシアニンを含有することを特 徴とする光記録媒体。

【請求項3】 光透過性の基板と、該基板上に形成され◆

◆た記録膜とを有する光記録媒体において、前記記録膜が 次の一般式(3): 【化5】

[ただし、式(3) において、R1 およびR2 はそれぞ れアルキル基、アリール基およびアルコキシ基のいずれ かを表し、W1 およびW2 はそれぞれハロゲン原子、水 素原子またはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、 アルコキシカルボニル基、スルホニルアルキル基、シア ノ基等の置換基を表す。また、nは0、1および2のい* * ずれかである。] で表されるシアニンを含有することを 特徴とする光記録媒体。

【請求項4】 光透過性の基板と、該基板上に形成され た記録膜とを有する光記録媒体において、前記記録膜が 次の一般式(4);

【化6】

[ただし、式(4)において、R1 およびR2 はそれぞれアルキル基、アリール基およびアルコキシ基のいずれかを表す。]で表されるシアニンを含有することを特徴とする光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は光記録媒体、特に有機色素を含有する記録膜を有するいわゆる書込み可能な追記型の光記録媒体に関する。

[0002]

【従来の技術】光記録媒体は、一般に記憶容量が大きく、しかも書込みまたは読み出しが非接触で行われる等、優れた特徴を有することから広く普及するに至っている。

【0003】このような光記録媒体の一例として、例えばいわゆる書込み可能な追記型(WORM: Write Once*

 $(W_1)_{m} \longrightarrow (CH = C)_{n} - CH = \langle (W_2)_{m} \rangle$ \times^{Θ} \times^{Θ} $(W_2)_{m} \longrightarrow (W_2)_{m} \longrightarrow (W_2)_{m}$

[ただし、式(5)中、R1 およびR2 はそれぞれアルキル基、アリール基およびアルコキシ基のいずれかを表し、Yはハロゲン原子、水素原子またはアルキル基等の置換基を表し、W1 およびW2 はハロゲン原子、水素原子またはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルコキシスルホニル基、スルホニルアルキル基、シアノ基等の置換基を表し、Z1 およびZ2 はそれぞれイオウ原子、酸素原子、セレン原子またはエチレン等の置換基を表し、

[0007]

【化8】

XΘ

はカウンターイオンを表す。また、mおよびnはそれぞ 40 れ0または正の整数を表す。]で表されるインドリン型シアニン色素に代表されるシアニン色素が用いられている。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年、 半導体レーザの波長を現行よりも短くし(680 n m)、高密度記録を行なう試みがなされるに至り、従来 より追記型の光記録媒体に用いられているシアニン色素 では充分な感度が得られないという問題が生じている。

【0009】すなわち、従来より追記型の光記録媒体に※50

* Read Multiple)の光ディスクがあり、このものは、記録膜の微小面積にレーザービームを集光させ、それを熱エネルギーに変換し、記録膜の性状を変えて(ピット形10 成)記録し、未記録部分との反射光量の違いによって再生を行なうようにしている。

【0004】そして、この追記型の光記録媒体の記録膜に有機色素が用いられていることは一般に良く知られており、この記録膜の性状変化を円滑に行なうために媒体の構成は基板上に記録膜を設けたものを2枚用意し、記録膜を対向させて配置したいわゆるエアーサンドイッチ構造とされることが一般的である。

【0005】ここで、そのような媒体の記録膜に含有される有機色素としては、たとえば次の一般式;

20 [0006]

【化7】

※用いられているシアニン色素は、薄膜化した場合に現行の高出力レーザの波長(780~830nm)付近に充分な反射率と最大吸収をもち、それゆえ安定的な再生と記録に際しては記録膜上に集光された半導体レーザビームが効率良く吸収されて熱エネルギーに変換されるという利点を有する一方、高密度記録に用いられるレーザの波長である680nmの付近には充分な反射率と最大吸収波長をもつものではないからである。

【0010】そこで、本発明者が鋭意検討を重ねた結果、溶液中で570~670nmに吸収をもつ特定のシアニン色素は薄膜にすると高密度記録に用いられるレーザの波長である680nm付近に充分な反射率と最大吸収をもち、高密度記録に適した光記録媒体の記録膜を形成し得るとの知見を得るに至った。

【0011】本発明はかかる知見に基づいてなされたものであり、本発明の目的は短波長の半導体レーザを用いた高密度記録に適した光記録媒体を提供することにある。

[0012]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため の本発明の構成は、光透過性の基板と、該基板上に形成 された記録膜とを有する光記録媒体において、前記記録 膜が次の一般式(1); [0013]

[ただし、式(1)において、R1 およびR2 はそれぞ れアルキル基、アリール基およびアルコキシ基のいずれ かを表し、W1 およびW2 はそれぞれハロゲン原子、水 素原子またはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、 10 【化10】

5

※ノ基等の置換基を表し、Yはハロゲン原子、水素原子ま たはアルキル基等の置換基を表し、

6

[0014]

アルコキシカルボニル基、スルホニルアルキル基、シア※

Xº HIO, Bro, Clo, o, BF, o, PF, o, SbF, o,

$$CH_3 SO_4 \circ CH_3 - C_6 H_4 - SO_3 \circ$$

等の対イオンを表す。また、nは0、1および2のいず れかである。〕で表されるシアニンを含有することを特 徴とする光記録媒体であり、光透過性の基板と、該基板 上に形成された記録膜とを有する光記録媒体において、★ ★前記記録膜が次の一般式(2); [0015]

【化11】

$$\begin{array}{c|c}
\hline
O \\
N \\
-CH = CH - CH = \\
N \\
R_1
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
& & \\
\end{array}$$

[ただし、式(2)において、R1 およびR2 はそれぞ れアルキル基、アリール基およびアルコキシ基のいずれ かを表し、

☆【0016】 【化12】

Xº tlo, Bro, Clo, o, BF, o, PF, o, SbF, o,

等の対イオンを表す。また、nは0、1および2のいず れかである。〕で表されるシアニンを含有することを特 徴とする光記録媒体であり、光透過性の基板と、該基板 上に形成された記録膜とを有する光記録媒体において、◆ ◆前記記録膜が次の一般式(3); [0017] 【化13】

[ただし、式(3)において、R1 およびR2 はそれぞ れアルキル基、アリール基およびアルコキシ基のいずれ かを表し、Wi およびW2 はそれぞれハロゲン原子、水 素原子またはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、 アルコキシカルボニル基、スルホニルアルキル基、シア ノ基等の置換基を表す。また、nは0、1および2のい* * ずれかである。] で表されるシアニンを含有することを 特徴とする光記録媒体であり、光透過性の基板と、該基 板上に形成された記録膜とを有する光記録媒体におい て、前記記録膜が次の一般式(4);

[0018]

【化14】

[ただし、式(4)において、R1 およびR2 はそれぞれアルキル基、アリール基およびアルコキシ基のいずれかを表す。]で表されるシアニンを含有することを特徴とする光記録媒体である。

[0019]

【実施例】次に本発明の実施例を示し、本発明の光記録 媒体についてさらに具体的に説明する。

【0020】図1は本発明の光記録媒体の一例を示す部分断面図である。図1に示すように、この光記録媒体は光透過性の基板1上に記録膜2が形成された2枚の記録膜付き基板を記録膜2同士が対向する状態で配設したいわゆるエアーサンドイッチ構造とされている。ここで、図1において、5はスペーサである。

【0021】光透過性の基板1は、ディスク形状をなし、基板1の片側平面には、通常、トラッキング用のプリビットまたはプリグルーブが、同心円状にまたはスパ*

*イラル状に形成されている。このようなプリピットまたはプリグルーブを有する基板1は、生産性向上の観点から、いわゆる一体的に形成された射出成形樹脂基板であ10 ることが好ましく、このものは、例えば、ポリカーボネート樹脂(PC)、ポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)、アモルファスポリオレフィン樹脂(APO)等の透明材料から形成される。また、一体的に形成された射出成形樹脂基板に限らず、いわゆる2P(photo-polymer)法で形成した基板であってもよい。このような基板1の厚さは1.0~1.5mm程度である。

【0022】この基板1の上に形成されている記録膜2には、次の一般式(1)~(4)のいずれかで表わされるシアニンが含有される。

20 【0023】

[ただし、式(1)において、R₁ およびR₂ はそれぞ れアルキル基、アリール基およびアルコキシ基のいずれ かを表し、W₁ およびW₂ はそれぞれハロゲン原子、水 30 素原子またはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルコキシカルボニル基、スルホニルアルキル基、シア※

※ノ基等の置換基を表し、Yはハロゲン原子、水素原子またはアルキル基等の置換基を表し、

【0024】 【化16】

Xº Lt Iº, Bro, ClO4º, BF4º, PF6°, SbF6°,

CH3 SO4 ° CH3 -C6 H4 -SO3 °

等の対イオンを表す。また、nは0、1および2のいず ★【0025】 れかである。] ★ 【化17】

$$\begin{array}{c|c}
\hline
O \\
N \\
-CH = CH - CH = \\
N \\
R_1 \\
X^{\Theta} \\
R_2
\end{array}$$

X° & I°, Br°, ClO4°, BF4°, PF6°, SbF6°,

$$CH_3$$
 SO_4 \circ , CH_3 $-C_6$ H_4 $-SO_3$ \circ

等の対イオンを表す。また、nは0、1および2のいず * 【0027】 れかである。] * 【化19】

[ただし、式(3) において、R1 およびR2 はそれぞれアルキル基、アリール基およびアルコキシ基のいずれかを表し、W1 およびW2 はそれぞれハロゲン原子、水素原子またはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルコキシカルボニル基、スルホニルアルキル基、シア※

※ / 基等の置換基を表す。また、nは0、1および2のいずれかである。]

【0028】 【化20】

[ただし、式(4)において、R1 およびR2 はそれぞれアルキル基、アリール基およびアルコキシ基のいずれかを表す。] これらのシアニンは、いずれも薄膜化したときに680nmの付近に最大吸収波長を有し、波長680nm付近の光に対して充分な感度と反射率を有する★

★とともに、良好な保存安定性を示すものである。 【0029】このようなシアニンとして、さらに具体的 には、たとえば以下に示す化合物が挙げられる。

[0030]

【化21】

[0031]

[0032]

[0033]

* * 【化24】

СНз

СНз

[0044]

[0045]

[0046]

[0047]

★50★【化38】

СНз

[0054]

※ ※【化45】

[0062]

たとえばこれらのシアニン色素は、通常は1種単独で用いられるが、必要に応じて2種以上のものを組合せて用いてもよい。

【0063】記録膜2は、このようなシアニン色素とともに、クエンチャを含有していてもよい。このクエンチャは、シアニン色素を主成分として含有する記録膜2の光安定性を向上させ、特に読み出し光による脱色(再生※20

※劣化)を防止するために用いられる。

【0064】前記のシアニン色素とともに好適に用いられるクエンチャの具体例としては、たとえば以下の構造式で示されるものが挙げられる

【0065】 【化54】

CH3OCH2CH2O S Ni S OCH2CH2OCH3

CL CL CL CL

50 前記のシアニンを主成分として含有する記録膜2は、例

えばスピンコート法等の常用手段により基板1上に塗設 される。

【0069】記録膜2の厚さは、10~1000nm程度、好ましくは、100~700nm程度である。この値が10nm未満であると、記録感度および反射率が不足し、理想的な記録ができなくなることがある。一方、この値が700nmを超えると、記録感度が不足するという不都合が生じることがある。

【0070】なお、塗布に用いられる溶媒としては、公知の種々のものが用いられ、例えばジアセトンアルコー 10ル、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、イソホロン、メタノール、テトラフルオロプロパノール、シクロへキサノン、1,2ージクロロエタン等が挙げられる。【0071】図1に示すように、この光記録媒体は、基板1上に記録膜2が形成された記録膜付き基板を2枚用意し、記録膜2同士を対向させて配置したいわゆるエアーサンドイッチ構造であってもよいし、あるいは例えば図2に示すように、基板1上に、記録膜2、光反射膜3、保護膜4を基板1側からこの順に有する構造であってもよい。 20

【0072】記録膜2の上に設けられることのある光反射膜3はAu、Al、Ag、Cu等の金属から構成され、このものは真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等で成膜される。このような光反射膜3の厚さは、0.02~2.0μm程度である。

【0073】光反射膜3の上に設けられることのある保護膜4は、一般に、紫外線硬化性樹脂をスピンコート法により塗設した後、紫外線を照射し、塗膜を硬化させて形成されるものである。その他、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂等も保護膜4の30形成材料に用いられる。このような保護膜4の厚さは、通常、0.01~100μm程度である。

【0074】なお、基板1における記録膜2の形成方向とは反対方向の面の上には有機材料からなる反射率調整用のトップコート膜が設けられていても良く、また、基板1と記録膜2との間には、基板1を溶媒から保護するための中間層が設けられていても良い。

【0075】この光記録媒体に好適に適用されるレーザー光の波長は680nm程度である。本発明の光記録媒体は、上記のような短波長のレーザ(従来の半導体レー40 ザの波長は780~830nm)に対して充分な感度および反射率を有し、これにより高密度記録が達成される。

(実験例)以下、実験例を示して本発明をさらに詳細に 説明する。

試料の作成

下記の表1に示す色素およびクエンチャの組み合わせの それぞれについて、ジアセトンアルコール溶媒中に溶解 し、スピンコート法により直径130mmのポリカーボ ネート(PC)基板1上に約500nmの厚さに塗布 し、記録膜2を形成した。

【0076】そして、基板1上に記録膜2を設けた記録 膜付き基板2枚を記録膜2同士を対向させて配設することによりエアーサンドイッチ構造の光記録媒体を作成した。このようにして13種類の光記録媒体を作成し、試料1~13とした。

22

[0077]

【表1】

表 1

試料Mu	色 素	クエンチャ
試料1	D-1	無添加
試料 2	D-2	無添加
試料3	D-3	無添加
試料4	D-4	無添加
試料 5	D-5	無添加
試料 6	D-6	無添加
試料7	D-7	無添加
試料8	D-1	Q-1
試料 9	D-1	Q-2
試料10	D-2	Q-1
試料11	D-2	Q-2
試料12	D-3	Q-2
試料13	D-4	Q-3

実験例1

試料(1)~試料(4)および試料(5)~試料(7) のそれぞれについて、70℃-90%RHの条件で耐環 境試験を行ない、色素の吸光度変化を測定した。

【0078】結果を図3に示す。図3から明らかなように、前記式(1)~(4)のいずれかで表されるシアニンを含有する記録膜を備える試料(1)~試料(4)は、前記式(1)~(4)のいずれかで表されるシアニン以外の色素を含有する記録膜を備える試料(5)~試料(7)に比較して吸光度変化が小さく、耐環境性に優れていることが確認された。

実験例2

試料8および試料9のそれぞれについて、ISO130 mmWO光ディスクサンプルドサーボフォーマットに準拠して戻り光による4種類の再生信号出力を測定した。結果を図4~図7に示す。ここで、図4はウォブルピットでの再生信号出力を示し、図5は同期ピットでの再生信号出力を示す。また、図6および図7はそれぞれ情報を実際に記録した後の1T信号、3T信号の再生信号出力を示す。

【0079】これらの結果から、前記式(1)~(4) のいずれかで示されるシアニンを含有する記録膜を備え る試料8および試料9(いずれも本発明品)は、再生信 号出力の劣化が小さいことが確認された。

実験例3

試料10および試料11のそれぞれについて、前記実験 50 例2と同様にして戻り光による4種類の再生信号出力を 測定した。結果を図8~図11に示す。ここで、図8は ウォブルピットでの再生信号出力を示し、図9は同期ピットでの再生信号出力を示す。また、図10および図1 1はそれぞれ情報を実際に記録した後の1T信号、3T 信号の再生信号出力を示す。

【0080】これらの結果から、前記式(1)~(4) のいずれかで示されるシアニンを含有する記録膜を備え る試料10および試料11(いずれも本発明品)は、再 生信号出力の劣化が小さいことが確認された。

実験例4

試料12について、前記実験例2と同様にして戻り光による4種類の再生信号出力を測定した。結果を図12~図17に示す。ここで、図12~図15はそれぞれウォブルピットでの再生信号出力、同期ピットでの再生信号出力、初期記録部(情報を実際に記録した部分)についての1T信号、3T信号の再生信号出力を示し、図16および図17はそれぞれ再記録部(情報を再度、記録した部分)についての1T信号、3T信号の再生信号出力を示す。

【0081】これらの結果から、前記式(1)~(4)のいずれかで示されるシアニンを含有する記録膜を備える試料12(本発明品)は、初期記録部および再記録部のいずれにおいても再生信号出力の劣化が小さいことが確認された。

実験例5

*試料13について、前記実験例2と同様にして戻り光による4種類の再生信号出力を測定した。結果を図18~図23に示す。ここで、図18~図21はそれぞれウォブルビットでの再生信号出力、同期ピットでの再生信号出力、初期記録部(情報を実際に記録した部分)についての1T信号、3T信号の再生信号出力を示し、図22および図23はそれぞれ再記録部(情報を再度、記録した部分)についての1T信号、3T信号の再生信号出力を示す。

24

10 【0082】これらの結果から、前記式(1)~(4) のいずれかで示されるシアニンを含有する記録膜を備え る試料13(本発明品)は、初期記録部および再記録部 のいずれにおいても再生信号出力の劣化が小さいことが 確認された。

実験例6

試料8~試料13のそれぞれについて、70℃-90% RHの条件でバイトエラーレートの推移を測定した。

【0083】結果を表2に示す。なお、表2中、カッコ内は再記録の値である。この結果から、前記式(1)~(4)のいずれかで示されるシアニンを含有する記録膜を備える試料8~試料13(いずれも本発明品)は、いずれもバイトエラーレートの増加が極めて小さく安定した特性を有していることが確認された。

[0084]

【表2】

表 2

試料加	初期のパイト エラーレート	250hr 経過後のバイト エラーレート	1000hr <mark>経過後の</mark> パイト エラーレート
試料8	0	0 (1. 23×10 ⁻⁵)	0 (0)
試料 9	0	6. 1 ×10 ⁻⁶ (0)	6. 1 $\times 10^{-6}$
試料10	0	9. $2 \times 10^{-6} (0)$	3.1×10^{-5}
試料11	0	0 (3.1 ×10 ⁻⁶)	$0 (9.2 \times 10^{-6})$
試料12	0	0 (0)	0 (0)
試料13	0	0 (0)	0 (0)

[0085]

【発明の効果】本発明の光記録媒体は、特定の構造のシアニン色素を含有する特定の記録膜を基板上に備える構成としたので、本発明によれば、短波長 (680 n m程度)のレーザに対して充分な感度および反射率を有しているとともに耐環境性に優れ、しかも再生劣化が小さくて安定した特性を有し、高密度記録に好適に用いられる光記録媒体が提供される。

【図面の簡単な説明】

※【図1】本発明の光記録媒体の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の光記録媒体の他の一例を示す部分拡大 断面図である。

【図3】耐環境試験による色素の吸光度変化を示すグラフである。

【図4】本発明の光記録媒体についてウォブルピットでの再生出力レベルの推移を示すグラフである。

※50 【図5】本発明の光記録媒体について同期ピットでの再

生出力レベルの推移を示すグラフである。

【図6】本発明の光記録媒体について1 T信号の再生出 カレベルの推移を示すグラフである。

【図7】本発明の光記録媒体について3T信号の再生出 カレベルの推移を示すグラフである。

【図8】本発明の光記録媒体についてウォブルピットで の再生出力レベルの推移を示すグラフである。

【図9】本発明の光記録媒体について同期ピットでの再生出力レベルの推移を示すグラフである。

【図10】本発明の光記録媒体について1T信号の再生 10 出カレベルの推移を示すグラフである。

【図11】本発明の光記録媒体について3T信号の再生 出力レベルの推移を示すグラフである。

【図12】本発明の光記録媒体についてウォブルピット での再生出力レベルの推移を示すグラフである。

【図13】本発明の光録媒体について同期ピットでの再生出力レベルの推移を示すグラフである。

【図14】本発明の光記録媒体について初期記録部での 1T信号の再生出力レベルの推移を示すグラフである。

【図15】本発明の光記録媒体について初期記録部での 3T信号の再生出力レベルの推移を示すグラフである。

【図16】本発明の光記録媒体について再記録部での1

26 T信号の再生出力レベルの推移を示すグラフである。

【図17】本発明の光記録媒体について再記録部での3 T信号の再生出力レベルの推移を示すグラフである。

【図18】本発明の光記録媒体についてウォブルピット での再生出力レベルの推移を示すグラフである。

【図19】本発明の光録媒体について同期ピットでの再生出力レベルの推移を示すグラフである。

【図20】本発明の光記録媒体について初期記録部での 1 T信号の再生出力レベルの推移を示すグラフである。 【図21】本発明の光記録媒体について初期記録部での 3 T信号の再生出力レベルの推移を示すグラフである。 【図22】本発明の光記録媒体について再記録部での1 T信号の再生出力レベルの推移を示すグラフである。 【図23】本発明の光記録媒体について再記録部での3

【図23】本発明の光記録媒体について再記録部での、 T信号の再生出力レベルの推移を示すグラフである。

【符号の説明】

1…基板

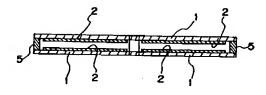
2…記録膜

3…光反射膜

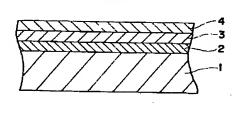
20 4…保護膜

5…スペーサ

【図1】

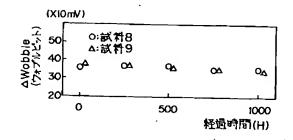


【図2】

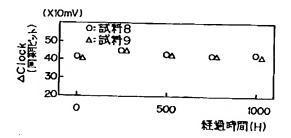


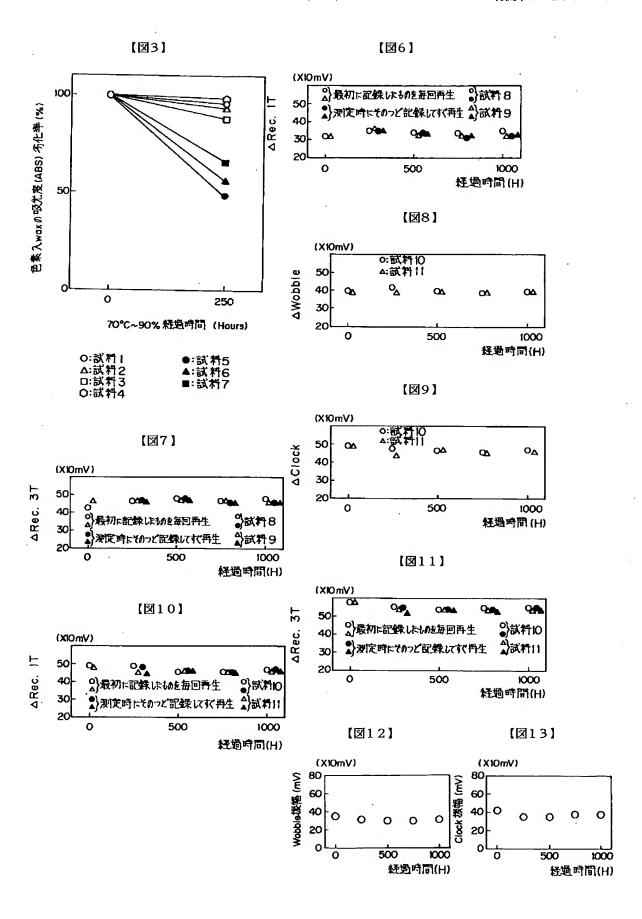
記録·再生光

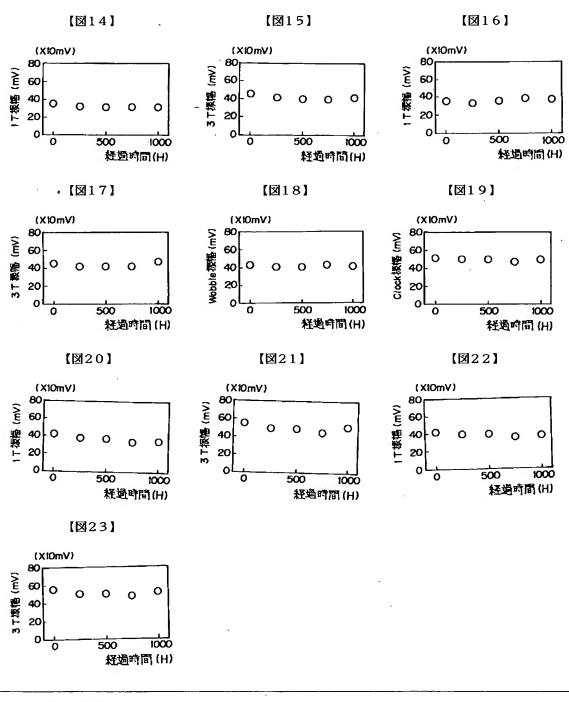
【図4】



【図5】







フロントページの続き

(72)発明者 松井 文雄 埼玉県鶴ケ島市富士見6丁目1番1号 パ イオニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 神宝 昭

岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式 会社日本感光色素研究所内

(72) 発明者 岡崎 庸樹 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式 会社日本感光色素研究所内

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Industrial Application] This invention relates to an optical recording medium, especially the optical recording medium of the postscript mold which has the record film containing organic coloring matter and in which the so-called writing is possible.
[0002]

[Description of the Prior Art] It has come to spread widely from the thing for which it has the outstanding description -- generally storage capacity of an optical recording medium is large, and, moreover, writing or read-out is performed by non-contact.

[0003] It considers as an example of such an optical recording medium, for example, there is an optical disk of the postscript mold (WORM: Write Once Read Multiple) in which the so-called writing is possible, and this thing makes the minute area of record film condense a laser beam, changes it into heat energy, changes and records description of record film (pit formation), and is made to be reproduced by the difference in the amount of reflected lights with a non-recorded part.

[0004] and generally it gets to know well that organic coloring matter is used for the record film of this postscript type of optical recording medium -- having -- **** -- the description of this record film -- it is common to consider as the so-called Ayr sandwich structure which the configuration of a medium prepared two things which formed record film on the substrate in order to change smoothly, record film was made to counter, and has been arranged.

[0005] Here, as organic coloring matter contained in the record film of such a medium, it is the following general formula, for example.;

[0006]

[Formula 7]
$$(W_1)m$$

$$Z_1$$

$$CH = C)n - CH = \begin{pmatrix} Z_2 & (W_2)m & (W_2)m & (W_3)m & (W_3$$

R1 and R2 among [, however a formula (5), respectively An alkyl group, Either an aryl group and an alkoxy group are expressed. Y A halogen atom, Substituents, such as a hydrogen atom or an alkyl group, are expressed, and it is W1. And W2 Halogen atom, Substituents, such as a hydrogen atom or an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an alkoxy sulfonyl group, a sulfonyl alkyl group, and a cyano group, are expressed, and it is Z1. And Z2 Substituents, such as a sulfur atom, an oxygen atom, a selenium atom, or ethylene, are expressed, respectively, and it is [0007].

[Formula 8]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

** counter ion is expressed. Moreover, m and n express 0 or a positive integer, respectively.] The cyanine dye which comes out and is represented by the indoline mold cyanine dye expressed is used. [0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the problem that sensibility sufficient in the cyanine dye which wavelength of semiconductor laser is made shorter than present (680nm), and the attempt which performs high density record comes to be made, and is conventionally used for the optical recording medium of a postscript mold is not obtained in recent years has arisen.

[0009] Namely, the cyanine dye conventionally used for the optical recording medium of a postscript mold It has reflection factor sufficient near the wavelength (780-830nm) of the present high power laser when it thin-film-izes, and the maximum absorption. So, while it has the advantage that the semiconductor laser beam condensed on record film on the occasion of stable playback and record is absorbed efficiently, and is changed into heat energy It is because it is not what has sufficient reflection factor and the maximum absorption wavelength in the 680nm neighborhood which is the wavelength of the laser used for high density record.

[0010] Then, as a result of this invention person's repeating examination wholeheartedly, when the specific cyanine dye which has absorption in 570-670nm in a solution is used as a thin film, it has reflection factor sufficient near 680nm which is the wavelength of the laser used for high density record, and the maximum absorption, and it came to acquire knowledge that the record film of the optical recording medium suitable for high density record can be formed.

[0011] This invention is made based on this knowledge, and the purpose of this invention is to offer the optical recording medium suitable for the high density record which used the semiconductor laser of short wavelength.

[0012]

[Means for Solving the Problem] For the configuration of this invention for solving the abovementioned technical problem, it sets to the optical recording medium which has the substrate of light transmission nature, and the record film formed on this substrate, and said record film is the following general formula (1).;

[0013]

In [, however a formula (1), R1 and R2 express either an alkyl group, an aryl group and an alkoxy group, respectively, W1 and W2 express substituents, such as a halogen atom, a hydrogen atom or an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an alkoxy carbonyl group, a sulfonyl alkyl group, and a cyano group, respectively, Y expresses substituents, such as a halogen atom, a hydrogen atom, or an alkyl group, and it is [0014].

[Formula 10]
$$X^{\Theta} \bowtie I^{O} \sim B F_{4}^{O} \sim P F_{6}^{\Theta} \sim S \circ F_{6}^{O} \sim$$

$$CH_3 SO_4 \circ CH_3 - C_6 H_4 - SO_3 \circ$$

The counter ion of ** is expressed. Moreover, n is either 0, 1 and 2.] It is the optical recording medium characterized by coming out and containing the cyanine expressed, it sets to the optical recording medium which has the substrate of light transmission nature, and the record film formed on this substrate, and said record film is the following general formula (2).;

In [, however a formula (2), R1 and R2 express either an alkyl group, an aryl group and an alkoxy group, respectively, and it is [0016].

$$CH_3SO_4$$
 \circ , $CH_3-C_6H_4-SO_3$ \circ

The counter ion of ** is expressed. Moreover, n is either 0, 1 and 2.] It is the optical recording medium characterized by coming out and containing the cyanine expressed, it sets to the optical recording medium which has the substrate of light transmission nature, and the record film formed on this substrate, and said record film is the following general formula (3).; [0017]

[Formula 13]

$$(W_1)_n$$
 CH₃ CH₃ $(W_2)_n$ CH₃ CH₃ $(W_2)_n$ --- (3)

In [, however a formula (3), R1 and R2 express either an alkyl group, an aryl group and an alkoxy group, respectively, and W1 and W2 express substituents, such as a halogen atom, a hydrogen atom or an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an alkoxy carbonyl group, a sulfonyl alkyl group, and a cyano group, respectively. Moreover, n is either 0, 1 and 2.] It is the optical recording medium characterized by coming out and containing the cyanine expressed, it sets to the optical recording medium which has the substrate of light transmission nature, and the record film formed on this substrate, and said record film is the following general formula (4).;

[0018] [Formula 14]

In [, however a formula (4), R1 and R2 express either an alkyl group, an aryl group and an alkoxy group, respectively.] It is the optical recording medium characterized by coming out and containing the cyanine expressed.

[0019]

[Example] Next, the example of this invention is shown and the optical recording medium of this invention is explained still more concretely.

[0020] <u>Drawing 1</u> is the fragmentary sectional view showing an example of the optical recording medium of this invention. As shown in <u>drawing 1</u>, this optical recording medium is made into the so-called Ayr sandwich structure which arranged two substrates with record film with which record film 2 was formed on the substrate 1 of light transmission nature in the condition that record film 2 comrades counter. Here, in <u>drawing 1</u>, 5 is a spacer.

[0021] the substrate 1 of light transmission nature -- a disk configuration -- PURIPITTO or PURIGURUBU usually for tracking in nothing and the single-sided flat surface of a substrate 1 -- concentric circular -- or it is formed in the shape of a spiral. It is desirable that the substrate 1 which has such PURIPITTO or PURIGURUBU is the so-called injection-molding resin substrate from a viewpoint of a productivity drive formed in one, and this thing is formed from transparent materials, such as polycarbonate resin (PC), polymethyl-methacrylate resin (PMMA), and amorphous polyolefin resin (APO). Moreover, you may be the substrate formed not only by the injection-molding resin substrate formed in one but by 2P (photo-polymer) so-called law. The thickness of such a substrate 1 is about 1.0-1.5mm.

[0022] In the record film 2 currently formed on this substrate 1, the cyanine expressed with either of following general formula (1) - (4) contains.

[0023]

[Formula 15]
$$(W_1)_n \quad CH_3 \quad CH_3 \quad Y \quad CH_3 \quad CH_3 \quad (W_2)_n$$

$$\downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad$$

In [, however a formula (1), R1 and R2 express either an alkyl group, an aryl group and an alkoxy group, respectively, W1 and W2 express substituents, such as a halogen atom, a hydrogen atom or an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an alkoxy carbonyl group, a sulfonyl alkyl group, and a cyano group, respectively, Y expresses substituents, such as a halogen atom, a hydrogen atom, or an alkyl group, and it is [0024].

[Formula 16]
$$X^{\oplus}$$
 $t \neq I^{\ominus}$, $B r^{\ominus}$, $C I O_4^{\ominus}$, $B F_4^{\ominus}$, $P F_6^{\ominus}$, $S b F_6^{\ominus}$,

$$CH_3$$
 SO_4 °, CH_3 $-C_6$ H_4 $-SO_3$ °

The counter ion of ** is expressed. Moreover, n is either 0, 1 and 2.] [0025]

[Formula 17]
$$-CH = CH - CH = N$$

$$\downarrow \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow$$

In [, however a formula (2), R1 and R2 express either an alkyl group, an aryl group and an alkoxy group, respectively, and it is [0026]. [Formula 18]

$$CH_3 SO_4 \circ CH_3 - C_6 H_4 - SO_3 \circ$$

The counter ion of ** is expressed. Moreover, n is either 0, 1 and 2.] [0027]

[Formula 19]

In [, however a formula (3), R1 and R2 express either an alkyl group, an aryl group and an alkoxy group, respectively, and W1 and W2 express substituents, such as a halogen atom, a hydrogen atom or an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an alkoxy carbonyl group, a sulfonyl alkyl group, and a cyano group, respectively. Moreover, n is either 0, 1 and 2.] [0028]

[Formula 20]

In [, however a formula (4), R1 and R2 express either an alkyl group, an aryl group and an alkoxy group, respectively.] Each of such cyanines shows good preservation stability while they has the maximum absorption wavelength in the 680nm neighborhood and has sufficient sensibility and a sufficient reflection factor to the light near the wavelength of 680nm, when it thin-film-izes. [0029] As such cyanine, the compound shown below is still more specifically mentioned. [0030]

[0032]

[Formula 23]
$$CH3 CH3 CH3$$

$$C\ell \longrightarrow CH=CH)_2-CH = \bigcirc C\ell \longrightarrow CD-4$$

$$C3H7 C\ellO4 C3H7$$

[0037] [Formula 28]

[0042] [Formula 33]

[0047] [Formula 38]

[0049]
[Formula 40]
$$CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_4$$

$$C\ell CH_3 CH_3 CH_5 C\ell CH_5 CH_6$$

$$C\ell CH_3 CH_7 CH_8 C\ell CH_8 C\ell$$

CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ CH₃
$$\bigcap_{N}$$
 CH₃ CH₃ \bigcap_{CH_3} CH₃ CH₃ \bigcap_{CH_3} CH₃ CH₃ \bigcap_{CH_3} CH₃ \bigcap_{CH_3}

[0056]

[0058] [Formula 49]

For example, these cyanine dye may be used combining two or more sorts of things if needed, although usually used by the one-sort independent.

[0063] Record film 2 may contain the quencher with such cyanine dye. This quencher raises the light stability of the record film 2 which contains cyanine dye as a principal component, and it is used in order to prevent the decolorization (playback degradation) especially by read-out light.

[0064] It is [0065] to which what is shown, for example with the following structure expressions is

[0064] It is [0065] to which what is shown, for example with the following structure expressions is mentioned as an example of the quencher suitably used with the aforementioned cyanine dye.

[0067]
[Formula 56]

$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5

The record film 2 which contains the aforementioned cyanine as a principal component is painted by stock-in-trades, such as a spin coat method, on a substrate 1.

[0069] About 10-1000nm of thickness of record film 2 is about 100-700nm preferably. When this value is less than 10nm, record sensibility and reflection factors run short, and ideal record becomes impossible. On the other hand, when this value exceeds 700nm, un-arranging [that record sensibility runs short] may arise.

[0070] In addition, well-known various things are used as a solvent used for spreading, for example, diacetone alcohol, ethylcellosolve, methyl cellosolve, an isophorone, a methanol, tetrafluoro propanol, a cyclohexanone, 1,2-dichloroethane, etc. are mentioned.

[0071] As shown in <u>drawing 1</u>, this optical recording medium may be the so-called Ayr sandwich structure which prepared two substrates with record film with which record film 2 was formed on the substrate 1, and record film 2 comrades were made to counter, and has been arranged, or as shown in

<u>drawing 2</u>, it may be the structure of having record film 2, the light reflex film 3, and a protective coat 4 sequentially from [this] a substrate 1 side on a substrate 1.

[0072] The light reflex film 3 by which have been prepared on record film 2 consists of metals, such as Au, aluminum, Ag, and Cu, and this thing is formed by vacuum deposition, sputtering, ion plating, etc. The thickness of such light reflex film 3 is about 0.02-2.0 micrometers.

[0073] Generally, after painting ultraviolet-rays hardenability resin with a spin coat method, the protective coat 4 by which have been prepared on the light reflex film 3 irradiates ultraviolet rays, stiffens a paint film, and is formed. In addition, an epoxy resin, acrylic resin, silicone resin, urethane resin, etc. are used for the formation ingredient of a protective coat 4. The thickness of such a protective coat 4 is usually about 0.01-100 micrometers.

[0074] In addition, with the formation direction of the record film 2 in a substrate 1, on the field of an opposite direction, the topcoat film for reflection factor adjustment which consists of an organic material may be prepared, and the interlayer for protecting a substrate 1 from a solvent may be prepared between a substrate 1 and record film 2.

[0075] The wavelength of the laser light applied suitable for this optical recording medium is about 680nm. The optical recording medium of this invention has sufficient sensibility and a sufficient reflection factor to the laser (the wavelength of the conventional semiconductor laser is 780-830nm) of the above short wavelength, and, thereby, high density record is attained.

(Example of an experiment) Hereafter, the example of an experiment is shown and this invention is further explained to a detail.

About each of the combination of the coloring matter shown in the table 1 of the creation following of a sample, and a quencher, it dissolved into the diacetone alcohol solvent, and applied to the thickness of about 500nm on the polycarbonate (PC) substrate 1 with a diameter of 130mm with the spin coat method, and record film 2 was formed.

[0076] And the optical recording medium of the Ayr sandwich structure was created by making record film 2 comrades counter and arranging two substrates with record film which formed record film 2 on a substrate 1. Thus, 13 kinds of optical recording media were created, and it considered as samples 1-13. [0077]

[Table 1]

表 1

試料 No.	色素	クエンチャ
試料 1	D-1	無添加
試料 2	D-2	無添加
試料 3	D-3	無添加
試料 4	D-4	無添加
試料 5	D-5	無添加
試料 6	D-6	無添加
試料7	D-7	無添加
試料8	D-1	Q-1
試料9	D-1	Q-2
試料10	D-2	Q-1
試料11	D-2	Q-2
試料12	D-3	Q-2
試料13	D-4	Q-3

About each of example of experiment 1 sample (1) - a sample (4) and a sample (5) - a sample (7), the environmental test-proof was performed on condition that 70 degree-C-90%RH, and absorbance change of coloring matter was measured.

[0078] A result is shown in <u>drawing 3</u>. The sample (1) equipped with the record film which contains the cyanine expressed with either of said formula (1) - (4) so that clearly from <u>drawing 3</u> - the sample (4)

had a small absorbance change as compared with the sample (5) equipped with the record film containing coloring matter other than the cyanine expressed with either of said formula (1) - (4) - the sample (7), and excelling in the resistance to environment was checked.

About each of example of experiment 2 sample 8, and a sample 9, four kinds of regenerative-signal outputs by return light were measured based on the ISO130mmWO optical disk sample DOSABO format. A result is shown in <u>drawing 4</u> - <u>drawing 7</u>. Here, <u>drawing 4</u> shows the regenerative-signal output in a wobble pit, and <u>drawing 5</u> shows the regenerative-signal output in a synchronous pit. Moreover, <u>drawing 6</u> and <u>drawing 7</u> show the regenerative-signal output of 1T signal after actually recording information, and 3T signal, respectively.

[0079] It was checked that a sample 8 and a sample 9 (all are this invention articles) equipped with the record film which contains the cyanine shown by either of said formula (1) - (4) from these results have small degradation of a regenerative-signal output.

About each of example of experiment 3 sample 10, and a sample 11, four kinds of regenerative-signal outputs by return light were measured like said example 2 of an experiment. A result is shown in drawing 8 - drawing 11. Here, drawing 8 shows the regenerative-signal output in a wobble pit, and drawing 9 shows the regenerative-signal output in a synchronous pit. Moreover, drawing 10 and drawing 11 show the regenerative-signal output of 1T signal after actually recording information, and 3T signal, respectively.

[0080] It was checked that a sample 10 and a sample 11 (all are this invention articles) equipped with the record film which contains the cyanine shown by either of said formula (1) - (4) from these results have small degradation of a regenerative-signal output.

About example of experiment 4 sample 12, four kinds of regenerative-signal outputs by return light were measured like said example 2 of an experiment. A result is shown in <u>drawing 12</u> - <u>drawing 17</u>. Here, <u>drawing 15</u> show the regenerative-signal output of the regenerative-signal output in a wobble pit, the regenerative-signal output in a synchronous pit, 1T signal about the initial Records Department (part which actually recorded information), and 3T signal, respectively, and <u>drawing 16</u> and <u>drawing 17</u> show the regenerative-signal output of 1T signal about the re-Records Department (part which recorded information again), and 3T signal, respectively.

[0081] It was checked that the sample 12 (this invention article) equipped with the record film which contains the cyanine shown by either of said formula (1) - (4) from these results has small degradation of a regenerative-signal output also in any of the initial Records Department and the re-Records Department.

About example of experiment 5 sample 13, four kinds of regenerative-signal outputs by return light were measured like said example 2 of an experiment. A result is shown in <u>drawing 18</u> - <u>drawing 23</u>. Here, <u>drawing 18</u> - <u>drawing 21</u> show the regenerative-signal output of the regenerative-signal output in a wobble pit, the regenerative-signal output in a synchronous pit, 1T signal about the initial Records Department (part which actually recorded information), and 3T signal, respectively, and <u>drawing 22</u> and <u>drawing 23</u> show the regenerative-signal output of 1T signal about the re-Records Department (part which recorded information again), and 3T signal, respectively.

[0082] It was checked that the sample 13 (this invention article) equipped with the record film which contains the cyanine shown by either of said formula (1) - (4) from these results has small degradation of a regenerative-signal output also in any of the initial Records Department and the re-Records Department.

About each of example of experiment 6 sample 8 - a sample 13, transition of a cutting tool error rate was measured on condition that 70 degree-C-90%RH.

[0083] A result is shown in Table 2. In addition, the inside of Table 2 and the inside of a parenthesis are the values of re-record. It was checked that the sample 8 equipped with the record film which contains the cyanine shown by either of said formula (1) - (4) from this result - the sample 13 (all are this invention articles) have the property by which the increment in a cutting tool error rate was all stabilized very small.

[0084]

[Table 2]

表 2

試料Na	初期のバイト エラーレート	250hr 経過後のバイト エラーレート	1000hr 経過後 のバイト エラーレート
試料 8	0	$0 (1.23 \times 10^{-5})$	0 (0)
試料 9	0	6. 1 $\times 10^{-6}$ (0)	6. 1 $\times 10^{-6}$
試料10	0	9. 2×10^{-6} (0)	3. 1 $\times 10^{-5}$
試料11	0	$0 (3.1 \times 10^{-6})$	$0 (9.2 \times 10^{-6})$
試料12	0	0 (0)	0 (0)
試料13	0	0 (0)	0 (0)

[0085]

[Effect of the Invention] Since the optical recording medium of this invention was considered as the configuration equipped with the specific record film containing the cyanine dye of specific structure on a substrate, according to this invention, while having sufficient sensibility and a sufficient reflection factor to the laser of short wavelength (about 680nm), it excels in a resistance to environment, and it has the property by which was small and it was moreover stabilized, and the optical recording medium used suitable for high density record is offered. [of playback degradation]

[Translation done.]